Eine neue Synthese des Spiro- [3, 2] -hexan-4-ons

Eliminierungsreaktionen an cyclischen 2-Tosyloxymethyl-Ketalen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Stefan Schneider

aus Wilnsdorf/Krs. Siegen

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Eine neue Synthese des Spiro- [3, 2] -hexan-4-ons

Eliminierungsreaktionen an cyclischen 2-Tosyloxymethyl-Ketalen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Stefan Schneider

aus Wilnsdorf/Krs. Siegen

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am:		17. Januar 1969
Tag der mündlichen Prüfung	:	5. Februar 1969
Berichterstatter	:	Prof.Dr.W.Kirmse
Mitberichterstatter	:	Prof.Dr.K.Dimroth

Meiner Mutter in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0059

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Allgemeiner und theoretischer Teil	3
1.1.	Einführung und Aufgabenstellung	3
1.2.	Synthesewege für Spiro-[3,2]-hexan-4-on	5
1.2.1.	Syntheseweg I	5
1.2.2.	Syntheseweg II	6
1.2.3.	Syntheseweg III	9
1.3.	Untersuchung der Eliminierungsreaktionen an cyclischen 2-Tosyloxymethyl-ketalen	14
1.3.1.	Vorbemerkung	14
1.3.2.	Synthese der Ausgangstosylate	14
1.3.3.	Ausführung der Eliminierungsreaktionen und Zusammenfassung der Ergebnisse	15
1.3.4.	Identifizierung der Reaktionsprodukte	16
1.3.5.	Diskussion der Ergebnisse	18
1.4.	Zusammenfassung	22
2.	Experimenteller Teil	23
2.1.	Vorbemerkungen	23
2.2.	Syntheseweg I	24
2.3.	Syntheseweg II	26
2.4.	Syntheseweg III	32
2.5.	Versuch der Darstellung von 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanondiäthylketal	36
2.6.	Vergleichsuntersuchung an 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanonäthylenketal	38
2.7.	Vergleichsuntersuchung an 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanondiäthylketal	42
2.8.	Vergleichsuntersuchung an 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanonäthylenketal	46
3.	Literaturverzeichnis	49

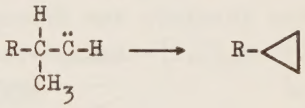
1. Allgemeiner und theoretischer Teil.

1.1. Einführung und Aufgabenstellung.

Alkylcarbene sind Molekülfragmente mit einem zweibindigen Kohlenstoff und zwei nichtbindenden Elektronen. Eine eingehende Zusammenfassung der Chemie dieser Verbindungsklasse findet man in der Literatur [1].

Die hier interessierenden drei wichtigsten Reaktionsmöglichkeiten sind:

1.2-Wasserstoffverschiebung :

γ-Einschiebung : 

Umlagerung :

Bei wenig verzweigten Systemen beobachtet man fast ausschließlich 1.2-Wasserstoffverschiebung und γ-Einschiebung. Umlagerungen treten bei stark verzweigten Alkylsystemen auf und zwar vor allem dann, wenn dem carbenoiden Kohlenstoff kleine Ringe benachbart sind. Diese Reaktion wurde von L. Friedman und H. Shechter erstmals beobachtet [2]. Bei der thermisch-alkalischen Spaltung des Cyclopropylmethylketontosylhydrazons erhielten sie als Hauptprodukt 1-Methyl-cyclobuten.

Es tauchte jetzt die interessante Frage auf, ob sich der Cyclobutenring auch dann bevorzugt bildet, wenn der carbenoide Kohlenstoff in einen Ring eingebaut ist, und ob sich der Anteil an umgelagertem Produkt mit der Ringgröße ändert.

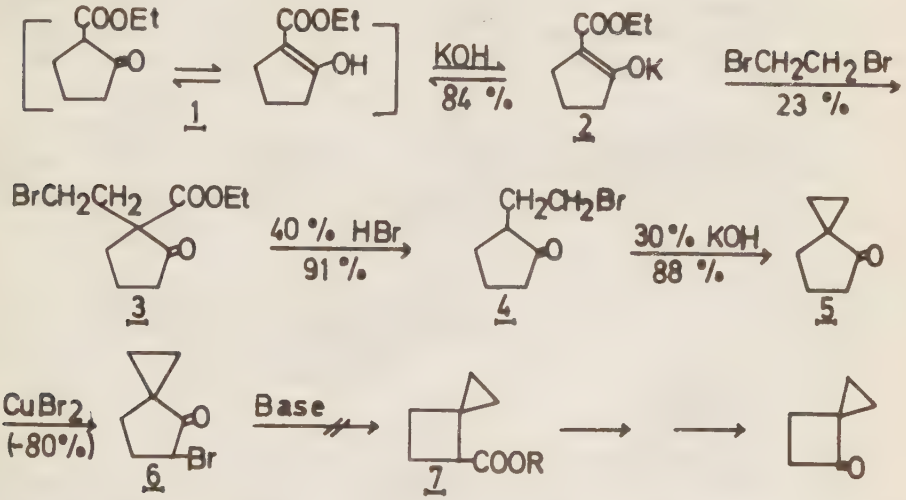
Bisher wurden durch Photolyse der Tosylhydrazon-Natriumsalze von Spiro-[4,2]-heptan-4-on und Spiro-[5,2]-octan-4-on in aprotischem Lösungsmittel die entsprechenden Carbene gebildet und die Reaktionsprodukte untersucht [3]. Gefunden wurden nur die umgelagerten Verbindungen Bicyclo[3.2.0]hepten-1.5 und Bicyclo[4.2.0]octen-1.6 .

Die Reaktion des homologen Carbens sollte unter denselben Bedingungen zum Bicyclo[2.2.0]hexen-1.4 führen, dessen Synthese bisher vergeblich versucht wurde [4,5].

Die primäre Aufgabe dieser Arbeit war die Synthese des Ketons Spiro-[3,2]-hexan-4-on oder einer anderen Vorstufe zur Erzeugung des vorhin erwähnten Spiro-[3,2]-hexan-4-carbens.

1.2. Synthesewege für Spiro-[3,2]-hexan-4-on.

1.2.1. Syntheseweg I

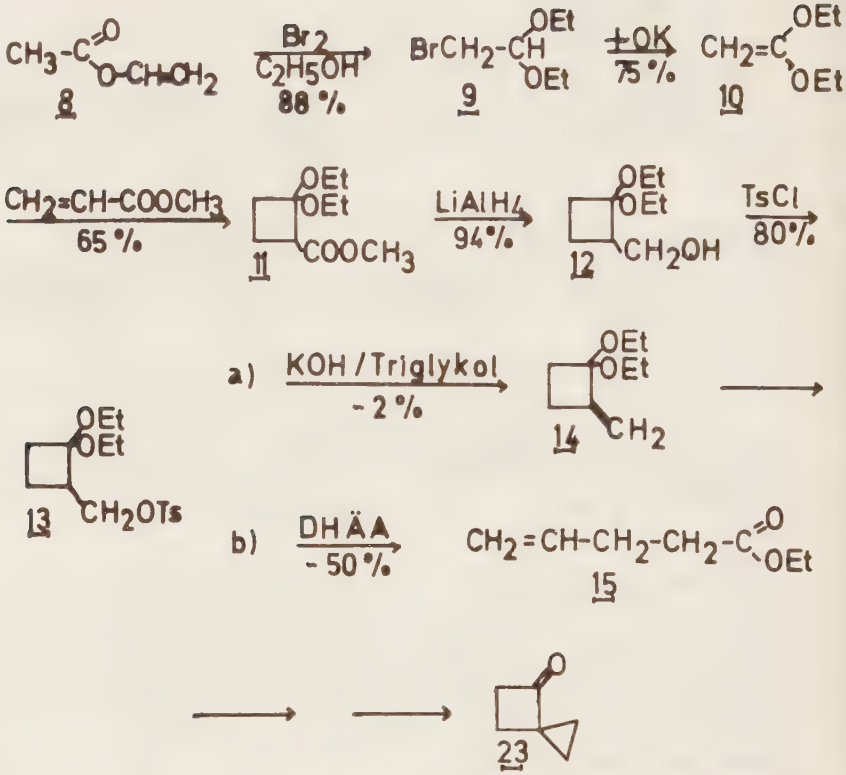


Das Spiroketon 5 ist in der Literatur beschrieben und leicht darstellbar [6,7]. 5 läßt sich nicht mit N-Bromsuccinimid in 6 überführen, jedoch gelingt dies mit Kupfer(II)bromid nach King und Ostrum [8]. 6 ist nur unter starker Zersetzung im Ölpumpenvakuum destillierbar und wurde deswegen als Rohprodukt für die weitere Reaktion eingesetzt.

Wie man zusammenfassenden Berichten über die Favorskii-Umlagerung entnehmen kann [9], waren die versuchten Ringverengungen bei monocyclischen α-Halogencyclopentanonen bisher erfolglos, während die Ausbeuten bei α-Halogencyclohexanonen bis zu 60% betragen. Handelt es sich um polycyclische α-Halogenketone, so kennt man auch bei α-Halogenpentanonen Beispiele für die erfolgreiche Anwendung der Favorskii-Ringverengung, z.B. bei der Cubansynthese [10], wo diese Reaktion mit 95%iger Ausbeute verläuft.

In Anlehnung an diese Reaktion wurde zunächst mit 25%iger wässriger KOH bei 20 °C gearbeitet. Es bildete sich fast sofort ein zäher, grauer Niederschlag, der bald dunkel wurde. Nach dem Aufarbeiten konnten keine Reaktionsprodukte isoliert werden. Weder durch Variation der Basenkonzentration noch der Reaktionstemperatur konnte das Ergebnis verbessert werden. Genauso schlechte Resultate wurden bei Verwendung von Natriummethylat in Methanol erzielt.

1.2.2. Syntheseweg II



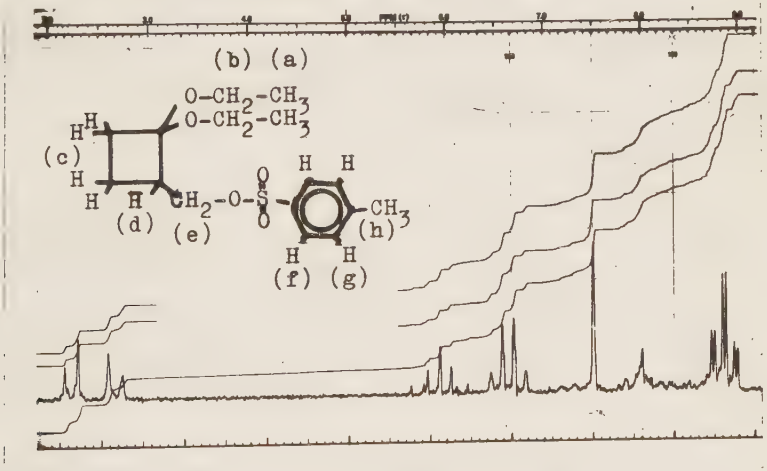
Als Ausgangsprodukt für den angegebenen Reaktionsweg wurde der in der Literatur beschriebene Ester 11 gewählt[11]. Seine Darstellung gelingt nach einiger Übung mit den angegebenen Ausbeuten. Große Sorgfalt muß man auf den Reaktionsschritt 10 → 11 verwenden. Spuren von Feuchtigkeit und sogar die Verwendung von Siedesteinen statt Tonscherben beeinträchtigen die Ausbeute erheblich. Die Reduktion von 11 verläuft gut. Wegen der Säureempfindlichkeit der Diäthylketalgruppe kann man nicht sauer aufarbeiten. Nach der im experimentellen Teil angegebenen Methode wird diese Schwierigkeit umgangen. Das Tosylat 13, das aus der Reaktionsmi-

* Ts = Tosyl

* DHÄA = Dicyclohexyläthylamin

schung durch Extraktion mit Chloroform isoliert wird, ist ohne Lösungsmittel unbeständig. Durch Umkristallisieren aus Äther/n-Hexan kann man farblose, rhombische Kristalle gewinnen. Versucht man aber das Lösungsmittel vollkommen abzuziehen, zersetzt sich das Tosylat augenblicklich zu einer teerigen Masse. Für die Eliminierungsversuche wurden weitgehend vom Lösungsmittel befreite Proben eingesetzt. Dem abgebildeten NMR-Spektrum (Abb. 1) zufolge können nur noch geringe Lösungsmittelreste vorhanden sein, die bei der Ausbeuteberechnung vernachlässigt wurden.

Abb. 1



a = 8,83; 8,87
b = 6,63
c = 7,98
d = 7,83
e = 5,93
f = 2,21
g = 2,65
h = 7,50

Der schwierige Reaktionsschritt dieses Syntheseweges ist die Eliminierung von p-Toluolsulfonsäure aus 13 zu 14. Diese Reaktion wurde mit fünf verschiedenen Basen versucht. Das beste Ergebnis wurde bei Verwendung von KOH in Triglykol erzielt. Die Ausbeute ist jedoch sehr gering. Daß die Eliminierungsreaktion aber fast vollständig abgelaufen sein muß, sieht man daran, daß die berechnete Menge Wasser ab-

destilliert. Die Reaktionsmischung wird schnell zu einer viskosen, braunen Masse. Wahrscheinlich polymerisiert das gebildete Olefin rasch unter den gegebenen Bedingungen. Auf ca 2,5 % an 14 kann man die Ausbeute anheben, wenn man die Reaktion bei 15 Torr ausführt. Auf diesem Weg konnte gaschromatographisch eine saubere Substanzprobe für die Analyse und zur Aufnahme der IR- und NMR-Spektren gewonnen werden.

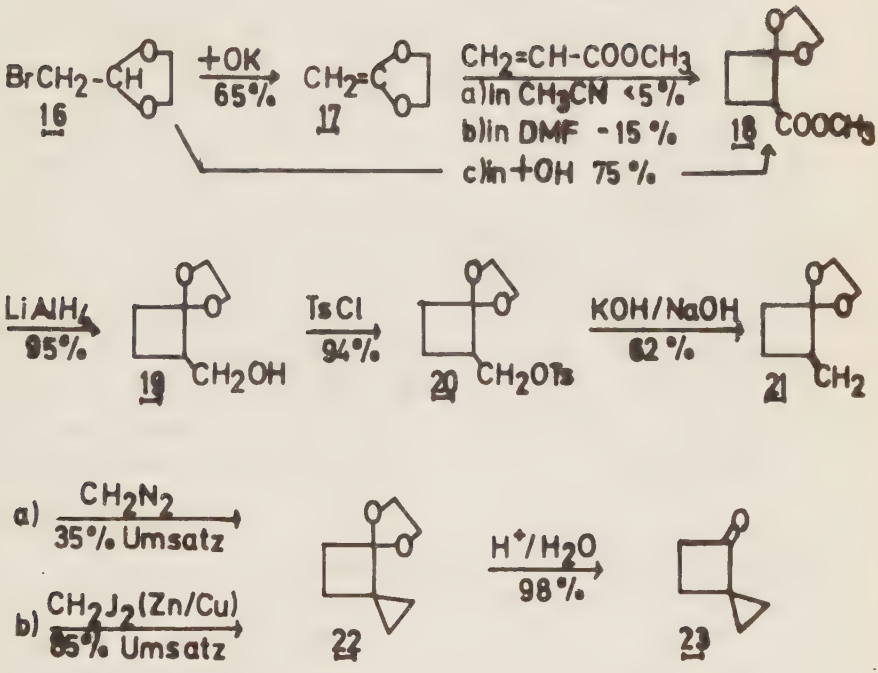
Eine nicht erwartete Reaktion trat bei Verwendung von Di - cyclohexyläthylamin als Base bei der Eliminierungsreaktion ein. In 50%iger Ausbeute wurde Allylessigsäureäthylester als Hauptprodukt isoliert. 14 wird bei dieser Reaktion nicht gebildet. Die Ergebnisse dieser Reaktionen werden im Zusammenhang mit den Untersuchungen an den 5- und 6-Ringanalogen diskutiert (s.S. 15).

Eliminierungsversuche mit Kalium-t-Butylat in t-Butanol, Dimethylformamid und Dekalin ergaben 14 als Hauptprodukt. Die Ausbeuten lagen aber jeweils so niedrig, daß eine gaschromatographische Aufarbeitung nicht lohnend erschien.

Auch die Verwendung von NaH in trockenem Diglyme lieferte neben vielen niedrig siedenden Produkten nur winzige Mengen an 14.

Die Anwendung von $NaBH_2$ als Suspension in Diglyme war vollkommen erfolglos. Im Gaschromatogramm konnten nur niedrig siedende Produkte nachgewiesen werden.

1.2.3. Syntheseweg III

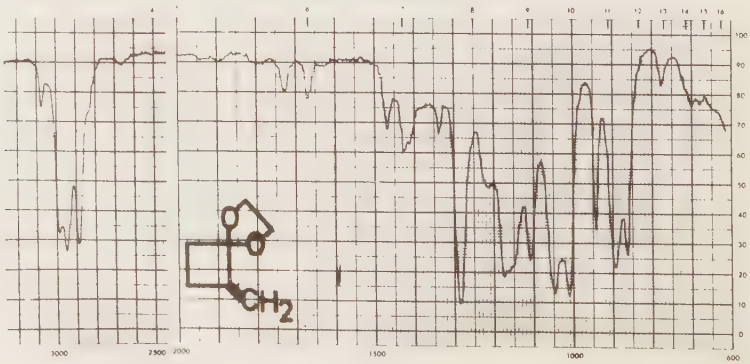


Ausgehend von der Überlegung, daß die Diäthylketalgruppe in 13 wegen ihrer großen räumlichen Ausdehnung (vergl. S. 20) die Eliminierung stark beeinträchtigt, bot sich der Einsatz des Äthylenketaltosylats 20 an. In diesem Molekül ist die Ketalgruppe räumlich so kompakt, daß eine Behinderung der Nachbargruppen nicht eintritt. Der Tosylrest kann im Gegensatz zum Molekül 13 frei rotieren und auch das tertiäre Ringproton ist bei günstiger Lage des To - sylrests gut zugänglich. Außerdem sind Äthylenketale bedeutend hydrolysebeständiger als die entsprechenden Diäthylketale. Damit ist gleichzeitig auch die bei 14 denkbare Ausweichreaktion zum Enoläther und dessen weiterer Zerfall unterbunden.

Das zur Vierringbildung benötigte Keten-äthylenketal 17 ist bisher nur wenig beschrieben und wurde dabei aus dem 16 entsprechenden Chloracetaldehyd-äthylenacetal mit 52% Ausbeute hergestellt [12]. Die Substanz ist äußerst empfindlich sowohl gegen Spuren von Feuchtigkeit als auch gegen Überhitzen bei der Destillation. Die Synthese von 18 gelang nicht analog zu der von 11 in Acetonitril. Bessere Ausbeuten lieferte die Verwendung von sorgfältig gereinigtem Dimethylformamid als Lösungsmittel. Ein großer Anteil des Ausgangsmaterials geht in polymere Produkte über.

Ein befriedigendes Ergebnis wurde erst dadurch erzielt, daß das gebildete Ketenketal 17 und das als Lösungsmittel fungierende t-Butanol gemeinsam abdestilliert und zu dieser Mischung Acrylsäuremethylester im Überschuß gegeben wurde. Nach fünftägigem Kochen am Rückfluß konnte eine 75%ige Ausbeute an 18 über zwei Stufen erreicht werden. Die folgenden Reaktionsschritte von 18 nach 20 verlaufen genauso gut wie die von 11 nach 13. Verwendet man jetzt zur Eliminierung wieder KOH/Triglykol, sind die Ausbeuten ähnlich schlecht wie beim Diäthylketal 13. Der Reaktionsschritt wurde durch die Herabsetzung der Verweilzeit des entstandenen Olefins 21 im Reaktionskolben verbessert. Das Tosylat 20 wird mit einer molaren Mischung (1:1) von gepulvertem NaOH/KOH (Smp. 185 °C) gut vermengt und der Reaktionskolben in ein auf 150 °C geheiztes Ölbad gebracht. Gleichzeitig legt man Ölpumpenvakuum an. Das Olefin destilliert unter diesen Bedingungen schnell in die mit Trockeneis gekühlte Vorlage. (Unter diesen Bedingungen wurde 13 im Reaktionskolben teerartig. Fehlende Lösungsmittelstabilisierung? s. S. 7).

Abb. 2



Zur anschließenden Überführung in das Spiroketal 22 stehen zwei Methoden zur Verfügung. Mit Diazomethan erreicht man nach 20stündigem Einleiten eine 35%ige Umsetzung. Vorteilhafter ist die Simmons-Smith-Re - aktion, die mit 85% Umsatz verläuft.

Abb. 3

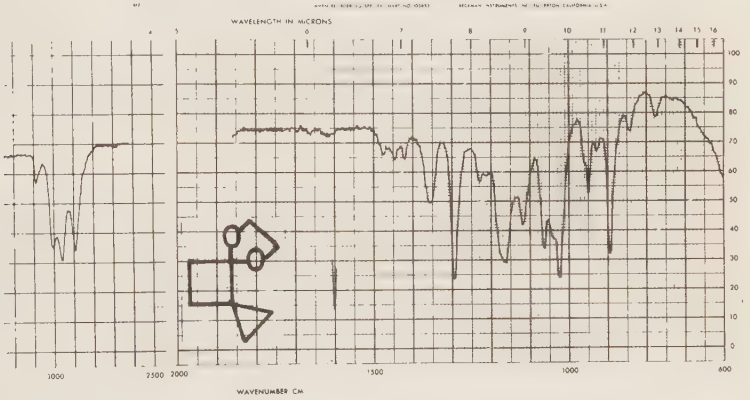
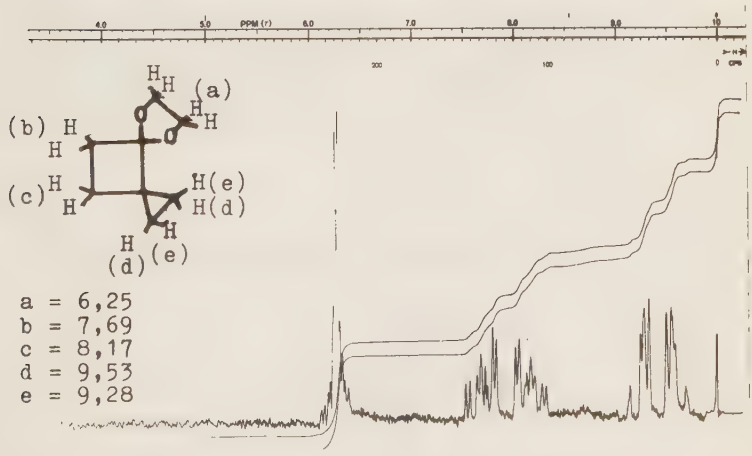


Abb. 4



Die Zuordnung der Protonen stützt sich auf folgende Überlegung und soll an Abb. 4 erläutert werden. Die unsubstituierte Verbindung Spiro-[3,2]- hexan zeigt im NMR-Spektrum je ein scharfes Singulett bei τ= 7,92 (6H) und τ= 9,64 (4H) [13]. Die Zuordnung dieser Protonen ist eindeutig. Wenn jetzt nach Ein-

führung einer Äthylenketalgruppe bei den Cyclobutan- und Cyclopropanprotonen je 2 Signale auftreten, von denen je eines in der Lage mit dem Signal des unsubstituierten Spirans übereinstimmt , so muß dies auf den Einfluß der Ke - talgruppe zurückgeführt werden. Da dem Sauerstoff benachbarte Protonen meist zu niederem Feld verschoben werden, wurde das Signal bei τ = 7,69 den der Ketalgruppe benachbarten Cyclobutanprotonen zugeordnet und den der Ketal - gruppe zugewandten Cyclopropanprotonen das Signal bei τ = 9,28.

Die Entketalisierung zum gewünschten Endprodukt verläuft leicht und quantitativ.

Abb. 5

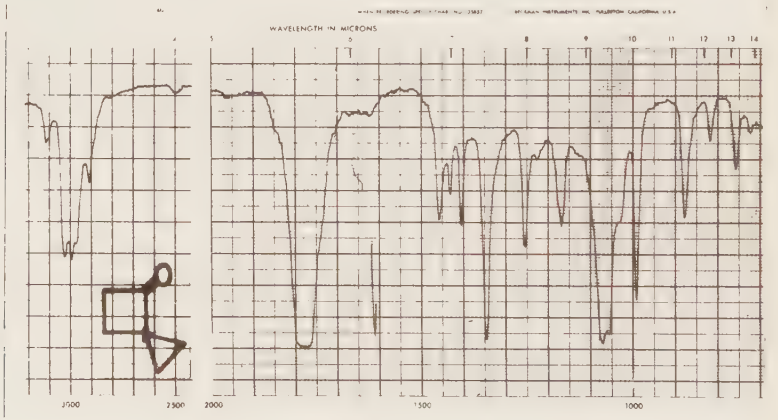
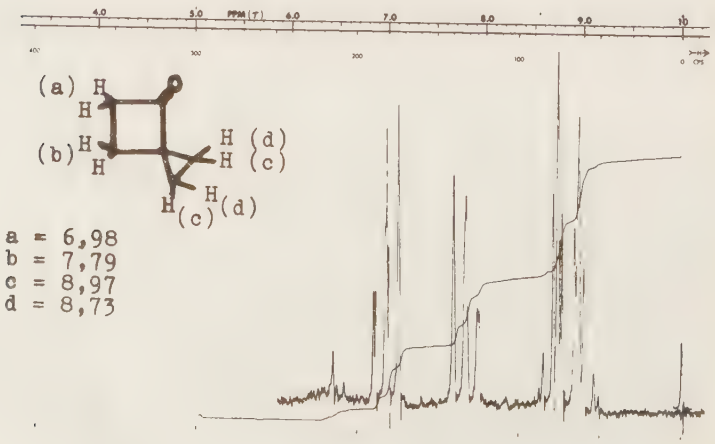
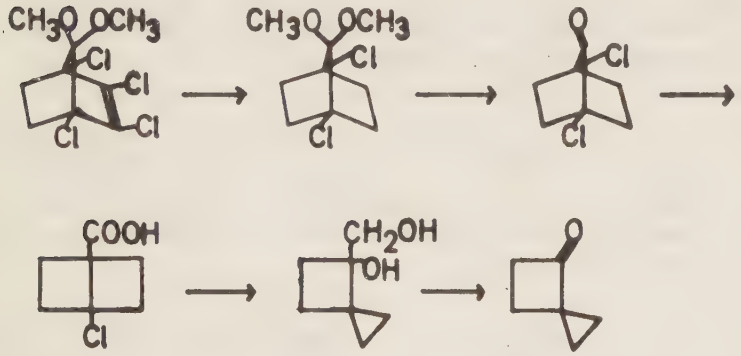


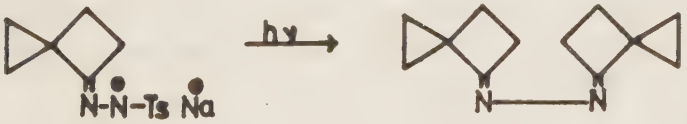
Abb. 6



Das auf diesem Syntheseweg erhaltene Spiroketon 23 wurde in der Zwischenzeit auch von Scherer und Katsumoto auf folgendem Weg erhalten [4,5]:



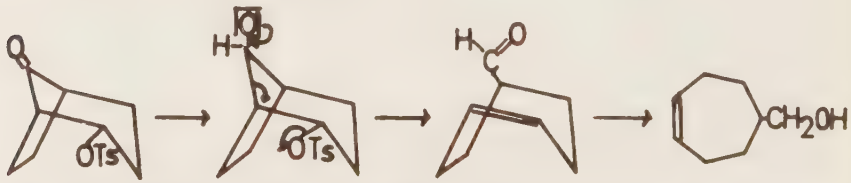
Mittlerweilen wurde auch der erste Versuch mitgeteilt, aus dem entsprechenden Tosylhydrazon-Natriumsalz durch Photolyse zu Bicyclo[2.2.0]hexen-1.4 zu gelangen [14]. Dabei konnte aber nur ein Azin isoliert werden:



1.3. Untersuchung der Eliminierungsreaktionen an cyclischen 2-Tosyloxymethyl-Ketalen

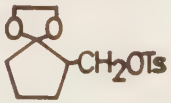
1.3.1. Vorbemerkung

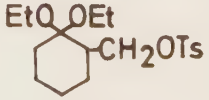
Auf dem Syntheseweg II war bei Verwendung von Dicyclohexyläthylamin als Base nicht das erwartete Eliminierungsprodukt 2-Methylen-cyclobutanon-diäthylketal 14 entstanden, sondern Allylessigsäureäthylester 15. Beispiele für eine solche unter Fragmentierung verlaufende Eliminierungsreaktion sind bisher in der Literatur nicht bekannt. Man kann sie evtl. mit der erst kürzlich erstmals beobachteten "reduktiven Fragmentierung" vergleichen [15]. Als Beispiel sei hier die Reduktion von 8-Keto-bicyclo[3.2.1]octyl-2-endotosylat mit $LiAlH_4$ angeführt. Die Entstehung des Hauptprodukts formulieren die Autoren wie folgt:

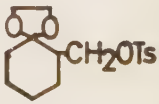


Hier interessierte nun die Frage, ob sich die an 13 beobachtete Reaktionauf den Vierring beschränkt, oder ob es sich dabei um eine allgemeine Reaktion von 2-Tosyloxymethylketalen mit DHAA handelt. Zu diesem Zweck wurden entsprechende 5- und 6-Ringdiäthyl- bzw. äthylenketale synthetisiert und ihre Eliminierungsreaktionen untersucht.

1.3.2. Synthese der Ausgangstosylate

Die Darstellung von 

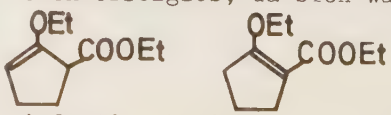
24


25


35

gelingt leicht aus Cyclopentanon- ozw. Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester durch ketalisierung, anschließende Reduktion und Umsetzung mit Tosylchlorid zum Tosylat.

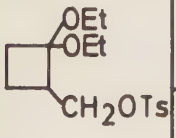
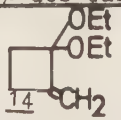
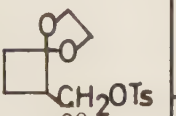
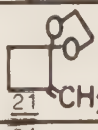
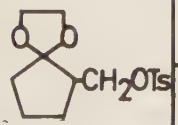
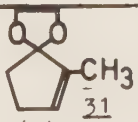
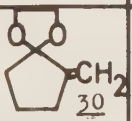
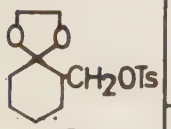
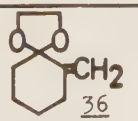
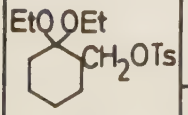
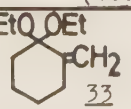
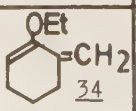
Versuche von Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester zum Diäthylketal zu gelangen, blieben erfolglos, da sich während der Reaktion die beiden isomeren Enoläther bilden. Ihre Zuordnung ist anhand ihrer NMR-Spektren eindeutig möglich.



1.3.3. Ausführung der Eliminierungsreaktionen und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei den Eliminierungsversuchen wurden DHAA und KOH/Triglykol als Basen eingesetzt. Es wurde genau unter den beim Vierring angewendeten Bedingungen gearbeitet.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt die folgende Tabelle.

Tosylat	Base	Reaktionsprodukte (Flächen-% des Gaschromatogr.)	Gesamtausbeute
 13	KOH/T+)	C_2H_5OH (3)  14 (85) U (12)	2,9
	DHÄA	flüssige Produkte U U C_2H_5OH U Allylessester 15 (4)(9) (13) (6) (68) gasf.Pr. $H_2C=CH_2$ (100) (15 u. $CH_2=CH_2$ entstehen ca 1 : 1)	67
 20	KOH/T	U  21	-2
	DHÄA	21	~1
 29	KOH/T	 31 (0)  30 (100)	43
	DHÄA	U U 31 30 Elim.Temp. 190°C: (14)(0)(24)(62) " 230°C: (22)(1)(47)(30)	35
 35	KOH/T	 36 (100)	82
	DHÄA	36 (100)	61
 25	KOH/T	 33 (88)  34 (12)	68
	DHAA	U (2) 33 (4) U (1) 34 (93)	74

+) = Triglykol, U = unbekannte Substanz

1.3.4. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Aufgrund ihrer NMR- und IR-Spektren können alle entstandenen Hauptprodukte einwandfrei identifiziert werden. Zur Sicherung von 34 wurde noch ein UV-Spektrum aufgenommen, dessen Maximum bei λ = 245 mμ/ C_2H_5OH den für konjugierte Doppelbindungen erwarteten Wert hat. Aus 31 wurde zusätzlich noch ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Sein Schmelzpunkt stimmt mit dem des aus 1-Methyl-cyclopenten-5-on dargestellten Hydrazons überein. Die Struktur 15 konnte durch Vergleich der Spektren mit denen einer authentischen Probe bewiesen werden. Von allen Produkten wurden Analysen angefertigt. Für die Zuordnung der Olefinprotonen in den NMR-Spektren gelten die auf Seite 11 angestellten Überlegungen.

Abb. 7

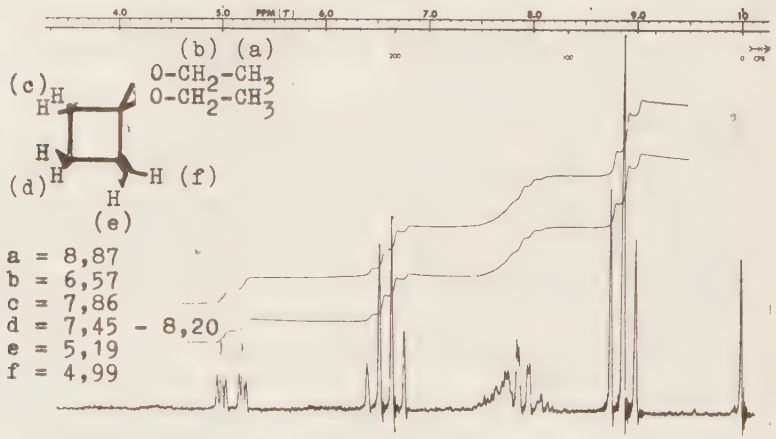


Abb. 8

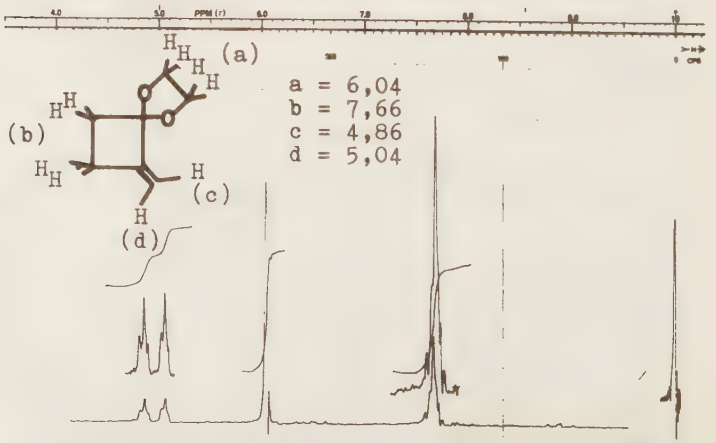
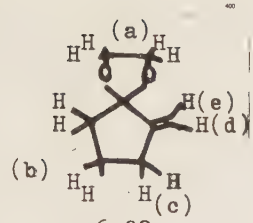


Abb. 9



a = 6,08
b = 8,22
c = 7,60
d = 5,10
e = 4,98

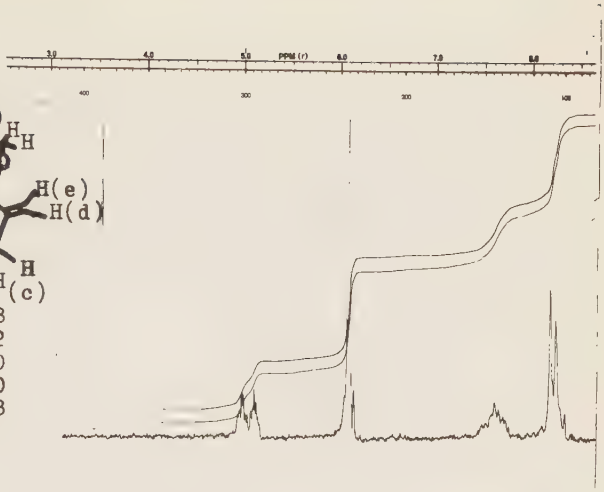
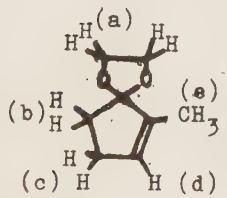


Abb. 10



a = 6,14
b = 7,96-8,30
c = 7,56-7,94
d = 4,42
e = 8,40

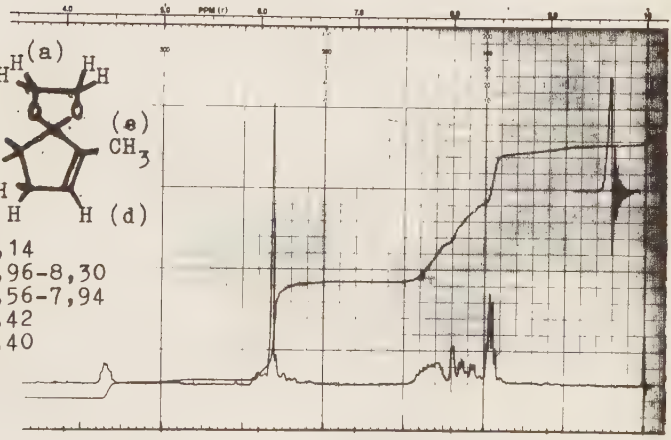
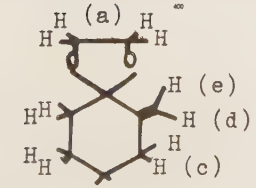


Abb. 11



a = 6,12
b = 8,00-9,15
c = 7,74
d = 5,27
e = 5,02

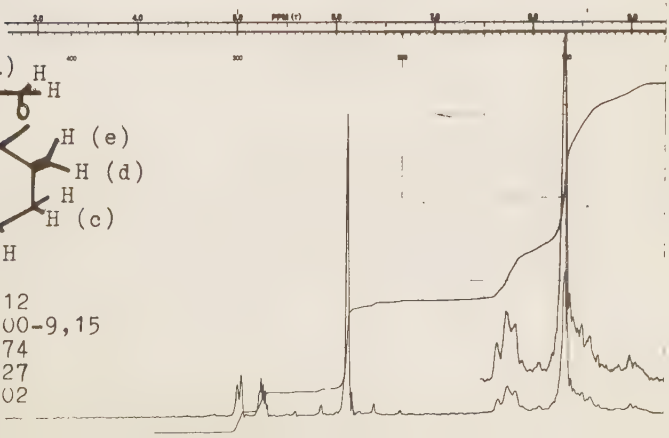


Abb. 12

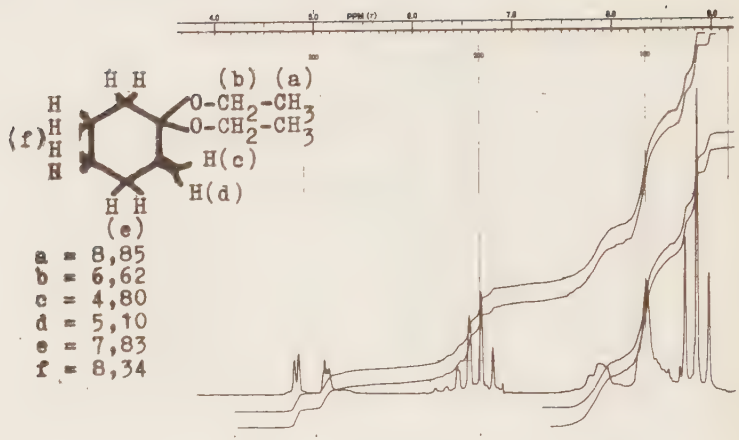
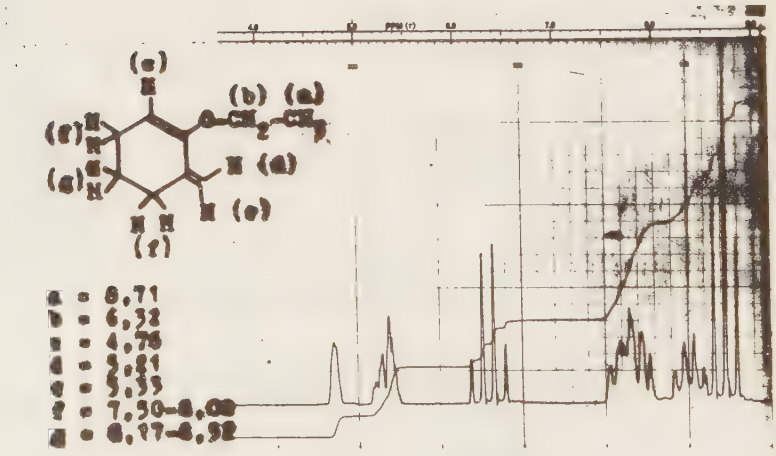


Abb. 13



1.3.5. Diskussion der Ergebnisse.

Das Tosylat 35 liefert mit beiden Basen nur das erwartete Produkt 36 in hohen Ausbeuten. Deutlich zeigt sich die geringere Hydrolysebeständigkeit der Diäthyl- gegenüber der

Äthylenketalgruppe bei der Reaktion von 25. Das entstandene 2-Methylendiäthylketal 33 geht zum Teil unter Alkoholabspaltung in den Enoläther 34 über. Dieses Produkt überwiegt bei der Verwendung von Dicyclohexyläthylamin. Seine bevorzugte Bildung erklärt sich aus der geringeren Basenstärke von Dicyclohexyläthylamin verglichen mit der von KOH. Den Anteil an 34 kann man auch durch einen großen Basenüberschuß nicht vermindern. Das bei der Reaktion von Tosylat 29 mit Dicyclohexyläthylamin entstandene Produkt ist nur das Resultat einer Umlagerung von 30. Daß es sich dabei um eine rein thermische Isomerisierung handelt wird dadurch bewiesen, daß sich sowohl bei Verlangerung der Verweilzeit von 30 im Reaktionskolben als auch bei gesteigerter Reaktionstemperatur der Anteil an 31 vergrößert (s. Tabelle).

Mit diesen Ergebnissen kann man schon die anfangs gestellte Frage beantworten: Die unter Ringöffnung und Fragmentierung verlaufende Reaktion von Dicyclohexyläthylamin mit cyclischen 2-Tosyloxymethylketalen beschränkt sich auf den Vierring.
Um nun eine Antwort auf die Frage nach diesem speziellen Reaktionsverlauf zu finden, sollen zunächst die Modelle von 13 und 20 im Hinblick auf die sterischen Erfordernisse der Eliminierung betrachtet werden.

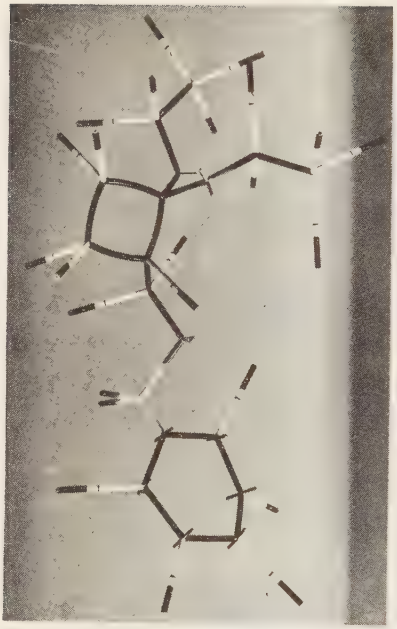


Abb. 14

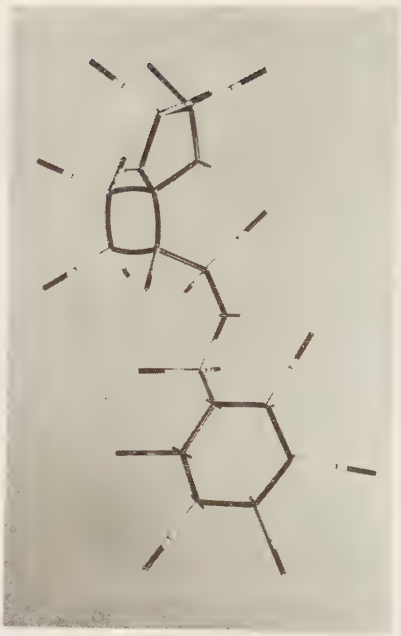
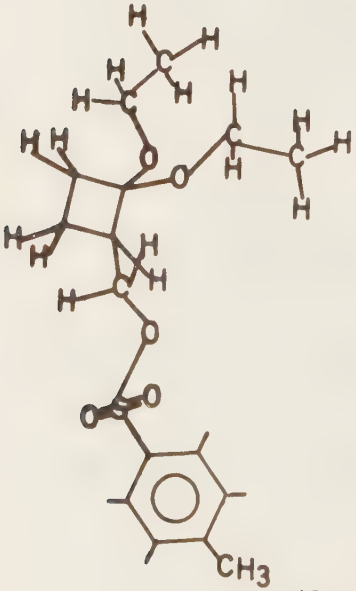
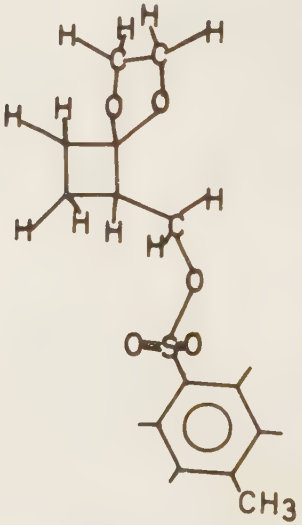


Abb. 15



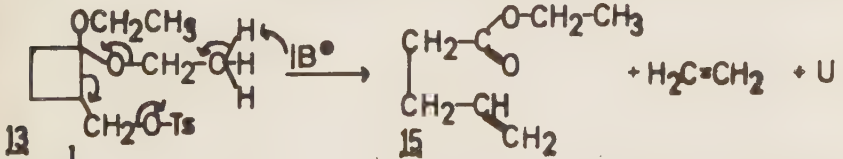
13



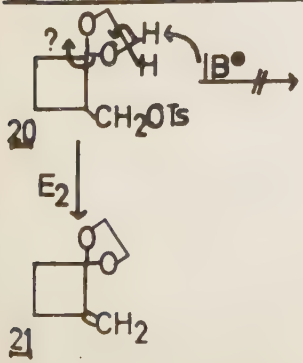
20

Für eine leichte Eliminierung nach dem E-2 Mechanismus sind zwei Faktoren wichtig: die zu eliminierenden Gruppen müssen leicht eine trans planare Stellung einnehmen können und die Base muß den primär abzulösenden Wasserstoff gut erreichen können [16]. Obwohl die abgebildeten Modelle die Raumerfüllung der verschiedenen Gruppen nur schlecht wiedergeben sieht man deutlich, daß die Annäherung einer sperrigen Base an das tertiäre Ringproton im Molekül 13 erschwert ist. Die freie Drehbarkeit des Tosylrests ist ebenfalls durch die sperrigen Äthoxygruppen beeinträchtigt. Die Verhältnisse beim Äthylenketal 20 dagegen sind für eine Eliminierung günstiger. Die kompakte Äthylenketalgruppe behindert den Zutritt sperriger Basen kaum und auch die Einstellung des Tosylrestes in die für die E-2 Eliminierung günstige Lage ist gut möglich.

Überlegt man sich anhand dieser Modelle die Reaktionsmög - lichkeiten der beiden Moleküle, dann ergibt sich folgendes:



Die zum Olefin führende Reaktion ist bei 13 aus sterischen Gründen behindert und die Fragmentierung, die unter Aufhebung der Ringspannung zu stabilen Produkten führt, ist bevorzugt.



Bei 20 kann die Fragmentierung nicht zu ähnlich stabilen Produkten wie bei 13 führen. Außerdem begünstigen die besseren sterischen Verhältnisse die Olefinbildung.

1.4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Synthese des Spiro-[3,2]-hexan-4-ons ausgearbeitet, die trotz der vielen Reaktionsschritte in guten Ausbeuten zu dem gewünschten Produkt führt (Weg III, S. 9). Im Cyclobutanonäthylenketal-2-carbonsäuremethylester wurde eine leicht zugängliche Ausgangsverbindung für weitere 2-substituierte Cyclobutanone gefunden.

Die Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanondiäthylketal mit Dicyclohexyläthylamin verläuft unter Fragmentierung zum Allylessigsäureäthylester. Das entsprechende Cyclohexanderivat zeigt keine derartige Fragmentierung. Lediglich die Abspaltung von Äthanol unter Bildung eines Enoläthers erfolgt bei der Eliminierung mit Kaliumhydroxid und Dicyclohexyläthylamin in unterschiedlichem Ausmaß. Der interessante Fall des 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanondiäthylketals konnte wegen präparativer Schwierigkeiten bei der Synthese des Tosylats nicht untersucht werden.

Bei den 2-Tosyloxymethyl-cycloalkanon-äthylenketalen verlaufen die Eliminierungsreaktionen ohne Fragmentierung oder Alkohol-Abspaltung.

2. Experimenteller Teil

2.1. Vorbemerkungen

2.1.1. NMR-Spektren

wurden mit einem Varian A 60 Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CCl_4 verwendet. Alle angegebenen τ-Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Signale werden wie folgt beschrieben: τ-Wert in ppm/ Feinstruktur, Anzahl der Protonen H (Zuordnung). Verwendete Abkürzungen: m = Multiplett, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett. Die nach diesen Symbolen abgesetzt stehenden Buchstaben bedeuten: b = breit, g = ge - spalten, k = komplex.

2.1.2. IR-Spektren

wurden als Film mit dem Gerät IR-8 der Fa. Beckmann aufgenommen. Die Banden der IR-Spektren sind in cm^{-1} angegeben. Die Stärke der Banden wird mit w = schwach, m = mittel und s = stark bezeichnet.

2.1.3. Gaschromatographie

Analytisch:

Verwendete Geräte: Beckmann GC-2
Perkin-Elmer F-7

Verwendete Säulen: K_{1500}, (15% Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 545, 60/100), 2 m lang.
K_{20000}, (20% Polyäthylenglykol 20 000 auf Chromosorb P, 4 mm ∅), 2 m lang.

Trägergas : H_2

Quantitative Auswertungen wurden durch Ausmessen der Peak - flächen (vereinfacht Höhe x Halbwertsbreite) vorgenommen.

Präparativ:

Verwendete Geräte: Wilkens A-90-P 3 (Trägergas H_2)
Ein in diesem Institut gebautes Gerät GCI (Trägergas He)

Verwendete Säulen: $K_{20\ 000}$, (20% Polyäthylenglykol 20 000 auf Chromosorb P), 2 m lang.
SE 30 , (20% SE 30 auf Chrom WAW + DMCS, 45/60 mesh), 2 m lang.

2.1.4. Schmelzpunkte:

wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat der Fa. Büchi in zugeschmolzenen Glasröhrchen bestimmt.

2.2. Syntheseweg I

2.2.1. Kalium-Enolat des Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylesters (2)

232 g Kaliumhydroxid werden in 60 ml Wasser und 1050 ml 96%igem Äthanol gelöst und die Lösung in Eis/Kochsalz auf 4 °C gekühlt. Unter Rühren und Außenkühlung werden während 10 Minuten 3,6 Mol Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester zugetropft. Die Reaktionstemperatur steigt nicht über 15 °C. Anschließend wird zur vollständigen Ausfällung des Salzes mit 180 ml Äther verdünnt. Der weiße Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit 150 ml eisgekühltem Äthanol, dann mit 300 ml Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 586 g (84 % d.Th.)

2.2.2. 1-(2-Bromäthyl)-1-carbäthoxy-cyclopentanon-2 [6] (3)

586 g 2 werden mit 6,75 kg 1.2-Dibromäthan versetzt und unter Rühren 7 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgefallenen KBr abgesaugt und das überschüssige 1.2-Dibromäthan im Vakuum abdestilliert. Nach einem Vorlauf von ca 50 ml, der bei 80 °C übergeht (nichtalkylierter Ester), geht das Hauptprodukt über.

Ausbeute: 183 g (23 % d.Th.)

Kp_8: 150 - 151 °C, n_D^{25} 1,4798

2.2.3. 1-(2-Bromäthyl)-cyclopentanon-2 [6] (4)

183 g 3 werden mit 720 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure und 22 g teilweise zerkleinerten Siedesteinen versetzt und auf dem Wasserbad 1,5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, fünfmal ausgeäthert und anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 120 g (91 % d.Th.)

Kp_8: 109 °C

2.2.4. Spiro-[4,2]-heptan-4-on [7] (5)

120 g 4 werden zu 300 ml 30%iger KOH gegeben und 30 Minuten unter Rühren und Rückfluß auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die obere organische Schicht abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal ausgeäthert. Nach dem Abziehen des Äthers wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 62 g (88 % d.Th.)
Kp_{14}: 54 - 55 °C

2.2.5. 5-Brom-spiro-[4,2]-heptan-4-on [8] (6)

Zunächst pulverisiert man das zu verwendende $Cu^{II}Br_2$ gut. Dann gibt man 0,05 Mol $Cu^{II}Br_2$ und 25 ml Essigester in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben und bringt die Mischung auf einem Magnetrührer zum Sieden. Dazu gibt man 0,03 Mol 5 , verdünnt mit 25 ml heißem Chloroform. Man rührt stark und erhitzt noch solange am Rückfluß, bis man das Ende der Reaktion am Farbwechsel der Mischung von grün nach weiß, dem Verschwinden des schwarzen $Cu^{II}Br_2$ oder dem Aufhören der HBr-Entwicklung erkennt. Dann wird abgesaugt, das Lösungsmittel entfernt und im Vakuum destilliert. 6 destilliert unter starker Zersetzung.

Ausbeute: ca 80 % d.Th. an Rohprodukt
Kp_2: 74 °C

2.2.6. Versuche zur Favorskii-Umlagerung

Zu 30 ml 25%iger wässriger KOH wurden unter gutem Rühren 5 g 6 getropft. Dabei bildete sich sofort ein grauer, zäher Niederschlag, der nach kurzer Zeit dunkel wurde. Es wurde noch 1 Stunde gerührt. Dann wurde die basische Reaktionsmischung zweimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Anschließend wurde mit verd. H_2SO_4 auf p_H = 3,5 angesäuert und dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert. Es konnten keine Reaktionsprodukte isoliert werden.
Die Versuche mit geänderter Basenkonzentration oder Reaktionstemperatur wurden analog ausgeführt.

2.3. Syntheseweg II

2.3.1. Bromacetaldehyddiäthylacetal [17] (9)

Zu einer auf -5 °C gekühlten Mischung aus 150 ml CCl_4 und 86 g Vinylacetat tropft man unter starkem Rühren 160 g Br_2 in 90 ml CCl_4. Die Reaktionstemperatur soll + 10 °C nicht übersteigen. Die bromierte Mischung gießt man jetzt langsam zu 500 ml eisgekühltem, absolutem Alkohol und kühlt noch weitere 3 Stunden mit einer Eis/Kochsalzmischung, um ein Ansteigen der Temperatur bei der Bildung des Bromacetals zu verhindern. Man schüttelt ab und zu und läßt das Reaktionsgemisch 3 Tage stehen. Danach fügt man 1 l Wasser hinzu und trennt die CCl_4-Schicht ab. Die Alkohol/Wasser Phase extrahiert man zweimal mit 150 ml CCl_4. Die vereinigten CCl_4-Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand über eine 20 cm lange Vigreuxkolonne destilliert.

Ausbeute: 151 g (77 % d.Th.)
Kp_{25}: 74 - 75 °C

2.3.2. Ketendiäthylacetal [18] (10)

In einen 2 l Kolben gibt man 820 ml t-Butanol und 39,1 g Kalium. Über Nacht wird die Mischung zum schwachen Sieden erhitzt. Danach läßt man abkühlen und gibt auf einmal 198 g 9 zusammen mit einigen Tonscherben hinzu. Dann destilliert man zunächst das t-Butanol mit einer Geschwindigkeit von 35 - 40 Tropfen je Minute bei einem Rücklaufverhältnis von 10 : 1 über eine 65 cm lange, mit einem Destillationskopf versehene Vigreuxkolonne ab, bis nichts mehr überkommt. Jetzt läßt man auf 50 °C abkühlen, reduziert den Druck langsam auf 200 Torr und destilliert bei diesem Vakuum, das mit dem Barostat konstant gehalten wird, zunächst den restlichen Alkohol ab, der bei 51 - 52 °C übergeht, darauf folgt eine kleine Fraktion von ca 5 ml und zwischen 83 - 86 °C destilliert dann 10 über. Gegen Ende der Reaktion erhöht man die Badtemperatur von anfangs 120 °C auf 180 °C. Die Reaktion muß unter sorgfältigem

Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

Ausbeute: 78 - 87 g (67 - 75 % d.Th.)
Kp_{200}: 83 - 86 °C

2.3.3. Cyclobutanondiäthylketal-2-carbonsäuremethylester [11] (11)
Man gibt 20 g (0,172 Mol) 10, 15 g (0,174 Mol) Acrylsäuremethylester und 50 ml trockenes Acetonitril zusammen mit einigen Tonscherben in einen Kolben und erhitzt die Mischung 190 Stunden zum Sieden. Dann zieht man das Lösungsmittel am Rotavapor ab und destilliert über eine 20 cm Vigreuxkolonne. Es verbleibt ein großer Rückstand an polymerer Substanz.

Ausbeute: 22 g (65 % d.Th.)
$Kp_{0,9}$: 52 - 55 °C

2.3.4. 2-Hydroxymethyl-cyclobutanondiäthylketal (12)
In einem 2 l 3-Halskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr legt man 0,5 Mol $LiAlH_4$ (19g) in 140 ml absolutem Äther vor und tropft eine Lösung von 0,5 Mol 11 (100,5 g) in 140 ml Äther unter ständigem Rühren so zu, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann und der Äther mäßig siedet. Nach Beendigung des Zutropfens erhitzt man noch eine Stunde zum Sieden. Danach kühlt man ab und zerstört das überschüssige $LiAlH_4$ mit Essigester (bis der Äther aufhört zu sieden). Jetzt erhitzt man wieder und tropft zu der siedenden Mischung langsam für jedes eingesetzte Mol $LiAlH_4$ 4 Mol Wasser (37,8 ml). Das so anfallende, feinkörnige $Al(OH)_3$ wird abgesaugt und der Niederschlag über Nacht mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt destilliert.

Ausbeute: 80 g (94 % d.Th.)
$Kp_{0,8}$: 61 °C

			C	H
Analyse :	$C_9H_{18}O_3$	ber.:	62,04	10,41
	MG: 174,1	gef.:	61,72	9,89

IR : 3460s(-OH), 3010-2880s(-CH), 1486m, 1449s, 1395s, 1320m, 1270-950s(-C-O-), 908m, 852s.

NMR : 6,38/d, 2H($-CH_2-O-$); 6,50/q, 4H($\begin{matrix}-O-CH_2-\\-O-CH_2-\end{matrix}$); 7,15/$s_b$, 1H(-O-H); 7,44/$t_g$, 1H(tert. Ringpr.); 7,7-8,7/m_K, 4H(restl. Ringpr.); 8,83 u. 8,85/je 1 t, 6H($-CH_3$).

2.3.5. 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanondiäthylketal (13)

Zu einer Lösung von 0,088 Mol p-Toluolsulfochlorid (15,5g) in 120 ml Pyridin, die man auf - 10 °C kühlt, tropft man so langsam, daß die Temperatur nicht über - 5 °C ansteigt, 0,08 Mol 12 (13,9g) in 20 ml Pyridin. Man rührt über Nacht und läßt dabei das Kältebad auftauen. Dann gibt man zunächst einige Eisstückchen zu der Mischung, um das Pyridinhydrochlorid zu lösen. Anschließend versetzt man mit 250 ml Wasser. Jetzt schüttelt man dreimal mit je 100 ml Chloroform und trennt die organischen Phasen ab. Die vereinigten Extrakte werden dann fünfmal mit je 250 ml Wasser gewaschen, um die Hauptmenge des Pyridins zu entfernen. Dann fügt man Natriumsulfat und Aktivkohle hinzu und rührt ca 3 Stunden. Danach saugt man ab, zieht das Chloroform am Rotavapor ab und entfernt das restliche Pyridin weitgehendst mit der Ölpumpe. Dabei wird das Tosylat schon kristallin. Man löst in möglichst wenig Äther, gibt n-Hexan hinzu bis eine ganz schwache Opaleszenz auftritt und läßt im Kühlschrank über Nacht auskristallisieren.

Ausbeute: 21,0 g (80 % d.Th.)

NMR : s. Abb. 1

2.3.6. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanon-diäthylketal (13) mit KOH

In einem 100 ml Einhalskolben löst man zunächst unter Erwärmen auf 100 °C 5,6 g KOH in 40 ml Triäthylenglykol. Nach dem Abkühlen gibt man 0,02 Mol 13 (6,6g) hinzu, verbindet das Kölbchen mit einem Destillationsaufsatz und legt Wasserstrahlvakuum an. Jetzt erhitzt man unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam auf 180 °C. Dabei destilliert ein Gemisch aus Wasser und organischer Substanz ab. Dieses extrahiert man mit Äther, trocknet mit Na_2SO_4 und zieht dann das Lösungsmittel ab.

Ausbeute: 0,09 g (2,9 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC - 2 Säule : $K_{20\ 000}$ Temp. : 100 °C H_2-Druck : 9 Skt.	C_2H_5OH	3	1,95
		85	6,30
	U+)	12	8,30

B Präparative Gaschromatographie

Abtrennung von 2-Methylen-cyclobutanondiäthylketal.
Bedingungen: GCI, $K_{20\ 000}$, 90 °C, 0,48kg/cm² He-Druck,
$t_{Ret.}$: 24 Minuten.

C Identifizierung

Äthanol

Durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten.

2-Methylen-cyclobutanondiäthylketal

Kp_{760}: 148 - 149 °C

		C	H
Analyse: $C_9H_{16}O_2$	ber.:	69,19	10,32
MG: 156,1	gef.:	68,52	10,14

IR : 3095m(=C$\langle^{H}_{H}$), 3000-2890s(-C-H), 1682m(C=C), (1487, 1446, 1424, 1393, 1370)m, 1280s-1040s(-C-O-), 952s, 902s, 863s, 815w, 710w, 690w, 671w.

NMR : s. Abb. 7

+) U = nicht identifiziertes Reaktionsprodukt.

2.3.7. Reaktion von Tosylat (13) mit Dicyclohexyläthylamin

In ein 10 ml Einhalskölbchen mit Destillationsaufsatz und Gaseinleitungsrohr gibt man 0,01 Mol 13 (3,3 g) und 0,015 Mol DHAA (3,4 g). Hinter den Destillationsaufsatz schaltet man einen Blasenzähler mit einer Lösung von 0,0125 Mol Br_2 (2 g) in 10 ml CCl_4. Die mit einem Magnetrührer gerührte Mischung erhitzt man allmählich auf 190 °C und läßt dabei langsam N_2 durch die Apparatur strömen.

Ausbeute: 0,94 g flüssige Produkte
0,12 g gasförmige "

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen-%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC - 2	U	4	0,75
Säule : $K_{20\,000}$	U	9	1,35
Temp. : 100 °C	Äthanol	13	1,95
H_2-Druck : 9 Skt.	U	6	5,55
	Allylessigs. äthylester	68 = 0,005 Mol	7,05
	$BrCH_2CH_2Br$	100 = 0,0042 "	10,20

B Präparative Gaschromatographie

Abtrennung von Äthanol und Allylessigsäureäthylester.
Bedingungen: GCI, $K_{20\,000}$, 90 °C, 0,48 kg/cm² He-Druck,
$t_{Ret.}$: 6,5 und 27 Minuten.

C Identifizierung

Äthanol

Die IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen einer authentischen Probe überein.

Allylessigsäureäthylester

Kp_{760}: 143 - 144 °C

IR : 3100w(C-H Vinyl), 1738s(C=O), 1645(C=C), 1300 - 1100s(-C-O-).

NMR : 4,13/m_b, 1H(=CH-); 4,82 und 5,06/je 1 d_g, 2H(CH_2=); 5,86/q, 2H(-O-CH_2-); 7,64/d_g, 4H(-CH_2-CH_2-); 8,76/t, 3H(-CH_3).

Diese Spektren stimmen mit denen einer authentischen Probe überein.

Äthylen

Durch Überführung in 1.2 - Dibromäthan und Vergleich der gaschromatographischen Daten mit denen einer authentischen Probe. Quantitativ wurde die Menge so bestimmt, daß zunächst 0,1 ml der CCl_4-Lösung in den Gaschromatographen eingespritzt und dann die eingespritzte Menge an Vergleichssubstanz solange variiert wurde, bis die beiden Peakflächen übereinstimmten.

D Vergleichssubstanz

Allylessigsäureäthylester [19] (15)

Zu 140 g Allylacetessigester[20] gibt man 19 g alkoholfreies Natriumäthylat und erhitzt 3 Tage lang mit einem Ölbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160 °C gehalten wird. Dann destilliert man über eine 20 cm lange Vigreuxkolonne.

Ausbeute: 49 g (46,5 % d.Th.)
Kp_{760} : 143 - 144 °C

2.4. Syntheseweg III

2.4.1. Bromacetaldehydäthylenacetal [21] (16)

Man kocht 394 g Bromacetaldehyddiäthylacetal mit 124 g Äthylenglykol und 2 ml konz. H_2SO_4 5 Stunden unter Rückfluß. Dann zieht man das gebildete Äthanol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum.

Ausbeute: 314 g (94 % d.Th.)
Kp_{15}: 68 - 71 °C

2.4.2. Cyclobutanonäthylenketal-2-carbonsäuremethylester (18)

In 1250 ml t-Butanol löst man 60 g Kalium auf. Zu der abgekühlten Mischung gibt man auf einmal 166 g 16 und einen großen Rührfisch. Unter kräftigem Rühren kocht man zunächst drei Stunden am Rückfluß, läßt dann wieder etwas abkühlen und ersetzt den Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke. Man kühlt nur die Vorlage gut (das t-Butanol wird sonst schon in der Brücke fest) und destilliert jetzt die Mischung aus Ketenketal und t-Butanol zusammen vom ausgefallenen KBr ab. Das dauert etwa fünf Stunden. Der Destillationskolben wird mit einem durch Relais gesteuerten Heizpilz geheizt. Während der Destillation wird wieder kräftig gerührt. Gegen Ende der Destillation legt man vorsichtig Wasserstrahlvakuum an. Dabei muß die Vorlage besonders gut gekühlt werden. Zwischen die Vorlage und die Wasserstrahlpumpe schaltet man einen Trockenturm. Zu der abdestillierten Mischung fügt man dann 200 ml Acrylsäuremethylester und kocht fünf Tage am Rückfluß. Bis hierhin achtet man auf Feuchtigkeitsausschluß. Jetzt zieht man das Lösungsmittel und den überschüssigen Acrylester ab und destilliert den Rückstand über eine 40 cm Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 129 g (75 % d.Th. über beide Stufen)
$Kp_{1,5}$: 76 - 78 °C

(17 ist auch nach 2.3.2. in Substanz isolierbar, Kp_{200}: 85 - 90 °C, Ausbeute: 65 % d.Th.)

			C	H
Analyse:	$C_8H_{12}O_4$	ber.:	55,80	7,03
	MG: 172,18	gef.:	55,33	6,79

IR : 3020-2850s(C-H), 1752-1702(C=O), 1677m(C=C Enol), (1489, 1474, 1462)m, 1438s, 1381 m, 1340s, 1290-1000s(-C-O-), 946s, 858s, 762w, 760w.

NMR : 6,12/m, 4H(-O-CH_2-CH_2-O-); 6,37/s, 3H(-O-CH_3); 6,73/t, 1H(tert. Ringpr.); 7,42 - 8,35/m , 4H(restl. Ringprotonen).

2.4.3. 2-Hydroxymethyl-cyclobutanonäthylenketal (19)

Man gibt 5,5 g 18 in 20 ml Äther zu 2 g $LiAlH_4$ in 30 ml Äther und arbeitet wie bei 2.3.4. auf.

Ausbeute: 4,3 g (95 % d.Th.)

$Kp_{1,0}$: 71 °C

			C	H
Analyse:	$C_7H_{12}O_3$	ber.:	58,31	8,39
	MG: 144,17	gef.:	57,79	8,22

IR : 3420s_b(O-H), 3000-2870s(-C-H), (1470, 1450, 1420, 1350, 1322)m, (1290-1000)s(-C-O-), 946s, 904m, 852s, 772w.

NMR : 6,22/s, 4H(-O-CH_2-CH_2-O-); 6,55/d, 2H(-CH_2-O-); 7,05/m, 1H(-O-H); 7,48/t, 1H(tert. Ringpr.); 7,70 - 8,98/m, 4H(restl. Ringprotonen).

2.4.4. 2-Tosyloxymethyl-cyclobutanonäthylenketal (20)

Man gibt 0,0225 Mol 19 (3,2 g) in 5 ml Pyridin zu 0,025 Mol Tosylchlorid (4,8 g) in 5 ml Pyridin und arbeitet wie bei 2.3.5. auf.

Ausbeute: 6,3 g (94 % d.Th.)

2.4.5. 2-Methylen-cyclobutanonäthylenketal [22] (21)

Zu einer pulverisierten Mischung von 4,0 g NaOH und 5,6 g KOH gibt man 5,3 g Tosylat 20. Dann bringt man den Reaktionskolben in ein auf 150 °C geheiztes Ölbad, rührt mit einem Magnetrührer und legt Ölpumpenvakuum an. 21 destilliert zusammen mit dem Reaktionswasser in die mit Trockeneis gekühlte Vorlage. Man äthert aus, trocknet mit K_2CO_3 und destilliert über eine kurze Kolonne.

Ausbeute: 1,56 g (62 % d.Th.)
Kp_{13}: 50 - 52 °C

			C	H
Analyse :	$C_7H_{10}O_2$	ber.:	66,64	7,99
	MG: 126,15	gef.:	65,98	8,02

IR : s. Abb. 2

NMR : s. Abb. 8

2.4.6. Spiro-[3,2]-cyclohexan-4-on-äthylenketal analog [23] (22)

Zu 10 g eines nach E. Le Goff bereiteten Zn/Cu-Paares[24], das mit Äther gerade bedeckt ist, tropft man 26,8 g CH_2J_2. Nachdem die erste heftige Reaktion vorbei ist, werden 2,52 g 21 in 4 ml Äther zugetropft. Dabei siedet die Mischung wieder heftiger. Man läßt jetzt noch 2 Stunden rühren und heizt mit einer IR-Lampe so, daß der Äther mäßig siedet. Dann läßt man abkühlen und gibt die Reaktionsmischung langsam unter Rühren in 200 ml gesättigte NH_4Cl Lösung, trennt die Ätherphase ab, äthert nochmals aus und wäscht die Ätherphasen noch einmal mit wenig NH_4Cl Lösung. Dann gibt man zu den Extrakten geglühtes K_2CO_3 und läßt 1 Stunde rühren. Danach destilliert man den Äther über eine lange Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand über eine kleine Kolonne.

Ausbeute: 1,71 g (61 % d.TH.)
Kp_{13}: 63 °C

			C	H
Analyse :	$C_8H_{12}O_2$	ber.:	68,54	8,63
	MG: 140,18	gef.:	68,36	8,75

IR : 3090w(Cyclopropan), (3005, 2960, 2895)s(C-H), 1474w, 1443w, 1418w, 1355m, 1293s, 1228w, 1180 - 1020s(-C-O-), 950m, 930w, 895s, 841w, 775w. s. Abb. 3

NMR s. Abb. 4

(b) Zunächst bringt man 0,496g 21 verd. mit 1 ml Äther in ein Reagenzglas. Dazu fügt man 20 mg CuCl und rührt mit einem Magnetrührer.
Dann trägt man 10,3 g N-Nitroso-N-Methylharnstoff (0,1 Mol) in eine gut gerührte Mischung aus 40 g KOH, 60 g Wasser und 150 ml Dekalin bei 0 - 5 °C ein. 10 Minuten nach der letzten Zugabe gießt man die dekalinische Diazomethanlösung ab, läßt langsam N_2 durch die Lösung perlen und treibt so das gasförmige Diazomethan über ein Gaseinleitungsrohr in das Reaktionsgefäß. Nach zwanzigstündigem Einleiten zeigt das Gaschromatogramm der Mischung einen 35%igen Umsatz des eingesetzten Olefins unter Bildung von 22. Danach wurde gaschromatographisch aufgearbeitet.

Präp. Gaschrom.: Wilkens, SE 30, 120 °C, 220 ml H_2/Minute, $t_{Ret.}$: unumges. 21 = 23 Min., 22 = 29 Min.

2.4.7. Spiro-[3,2]-cyclohexan-4-on [4] (23)
Zu 10 ml 0,2 n H_2SO_4 gibt man 1,4 g 22 in 3 ml Äther und rührt 2 Stunden. Danach trennt man die organische Phase ab, schüttelt die wässrige Phase nochmals mit wenig Äther aus, trocknet mit $MgSO_4$ und destilliert.

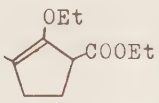
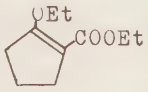
Ausbeute: 0,93 g (98 % d.Th.)
Kp_{12}: 32 °C
IR : s. Abb. 5
NMR : s. Abb. 6
2.4 Dinitrophenylhydrazon: Fp. 181 - 182 °C/C_2H_5OH

2.5. Versuch zur Darstellung von Cyclopentanondiäthylketal-2-carbonsäureäthylester

Zu einer Mischung von 0,03 g p-Toluolsulfonsäure in 25 ml absolutem Athanol gibt man 0,1 Mol Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester (15,6 g), sowie 0,12 Mol Orthoameisensäureäthylester (13,4 g) und rührt 12 Stunden bei 20 °C. Anschließend gibt man 100 ml Toluol zu und schüttelt viermal mit je 10 ml verd. $NaHCO_3$ - Lösung. Danach wird mit Wasser neutral gewaschen und mit K_2CO_3 getrocknet. Dann zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert im Vakuum über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne.

Ausbeute: 13,5 g

A Gaschromatographische Analyse der Mischung

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC-2 Säule : $K_{20\ 000}$ Temper. : 160 °C H_2-Druck : 10 Skt.		31	7,95
		69	18,15

B Präparative Gaschromatographie

Wilkens, $K_{20\ 000}$, 165ml H_2/Min., 180 °C

$t_{Ret.}$: 35 und 67 Minuten.

C Identifizierung

1-Äthoxy-cyclopenten-5-carbonsäureäthylester

Kp_{13}: 110 - 112 °C

			C	H
Analyse :	$C_{10}H_{16}O_3$	ber.:	65,19	8,74
	MG: 184,24	gef.:	64,70	8,73

IR : 3105w(=C-H), 3020-2880s(-C-H), 1745s(C=O), 1655s(C=C), (1490, 1452, 1380, 1338)m , 1320-1045s(-C-O-), (999, 936, 895, 864)w, 780m, 698w, 675w.

NMR : 5,38/m, 1H(=C-H); 5,90 und 6,20/q, je 2H ($-O-CH_2-$); 6,62/m_b, 1H(tert. Ringpr.); 7,79/m_b, 4H(restl. Ringpr.); 8,74 und 8,77/t, je 3H($-CH_3$).

1-Äthoxy-cyclopenten-2-carbonsäureäthylester

Kp_{13}: 126 - 128 °C

			C	H
Analyse :	$C_{10}H_{16}O_3$	ber.:	65,19	8,74
	MG: 184,24	gef.:	64,77	8,63

IR : 2990-2870s(C-H), 1708s(C=O), 1680s, 1629s (C=C), (1415, 1383, 1354, 1304, 1274)m, 1226s, 1175w, 1150m, 1105m, 1055s, 925w, 894w, 775m, 670w.

NMR : 5,94/q, 4H($-O-CH_2-$); 7,48/m_b, 4H(allylst. Ringprotonen); 8,19/m_b, 2H(restl. Ringpr.); 8,72 und 8,79/t, 6H($-CH_3$).

2.6. Vergleichsuntersuchung an 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanonäthylenketal

2.6.1. Cyclopentanonäthylenketal-2-carbonsäureäthylester

0,3 Mol Cyclopentanon-2-carbonsäureäthylester (46,8g) werden mit 0,36 Mol Äthylenglykol (22,3g) und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml Toluol am Wasserab - scheider solange erhitzt, bis sich kein Reaktions - wasser mehr bildet. Danach schüttelt man dreimal mit je 20 ml verd. $NaHCO_3$-Lösung. Anschließend wäscht man mit Wasser neutral und trocknet mit K_2CO_3. Nachdem das Lösungsmittel abgezogen ist, wird destilliert.

Ausbeute: 45 g (75 % d.Th.)
Kp_{13}: 126 - 128 °C

			C	H
Analyse :	$C_{10}H_{16}O_4$	ber.:	59,98	8,05
	MG: 200,23	gef.:	59,43	7,81

IR : 3000-2900s(-C-H), 1740s(-C=O), 1480w, 1454w, (1400, 1380, 1352, 1323, 1272)m, 1240-1020s (-C-O-), 971m, 959m, (920, 862, 770, 675)w.

NMR : 5,89/q, 2H(-O-CH_2-); 6,06 und 6,12/je 1t, 4H (-O-CH_2-CH_2-O-); 7,24/m_b, 1H(tert. Ringpr.); 7,82-8,42/m, 6H(restl. Ringprotonen); 8,73/t, 3H(-CH_3).

2.6.2. 2-Hydroxymethyl-cyclopentanonäthylenketal

Man gibt 26 g Cyclopentanonäthylenketal-2-carbonsäure-äthylester in 100 ml Äther zu 7 g $LiAlH_4$ in 75 ml Äther und arbeitet wie bei 2.3.4. auf.

Ausbeute: 18 g (88 % d.Th.)
$Kp_{1,5}$: 88 - 89 °C

			C	H
Analyse :	$C_8H_{14}O_3$	ber.:	60,74	8,92
	MG: 158,19	gef.:	59,94	8,61

IR : $3468s_b$(-OH), 2975-2895s(-C-H), (1473, 1440, 1411, 1400)m, 1340m, 1322m, 1220-1020s(-C-O-), 953s, 925m, 839w, 780w.

NMR : 6,06/s, 4H(-O-CH_2-CH_2-O-); 6,46/d, 2H(-CH_2-O-); 7,27/s, 1H(-OH); 7,98/m_b, 1H(tert. Ringpr.); 8,13-8,47/m, 6H(restl. Ringprotonen).

2.6.3. 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanonäthylenketal

Man gibt 16,5 g 2-Hydroxymethyl-cyclopentanonäthylenketal in 20 ml Pyridin zu 23 g Tosylchlorid in 120 ml Pyridin und arbeitet wie bei 2.3.5. auf.

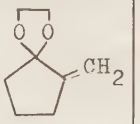
Ausbeute: 30,5 g (90 % d.Th.)

2.6.4. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanonäthylenketal mit Kaliumhydroxid

Man setzt 0,02 Mol Tosylat (7,25 g) nach 2.3.6. um.

Ausbeute: 1,2 g (43 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : F 7 Säule : K_{1500} Temper. : 120 °C H_2-Druck : 80ml/Min.		100	20,6

B Präparative Gaschromatographie

Bedingungen: Wilkens, SE 30, 140 °C, 165ml H_2/Min.
$t_{Ret.}$ = 13 Minuten.

C Identifizierung

			C	H
Analyse :	$C_8H_{12}O_2$	ber.:	68,54	8,63
	MG: 140,18	gef.:	68,64	8,57

IR : 3100w(=CH_2), 3040-2900s(-C-H), 1674w(C=C), (1475, 1445, 1403, 1355)m, 1338s, 1310w , 1270-1010s(-C-O-), 955s, 915s, 842m, 778w.

NMR : s. Abb. 9

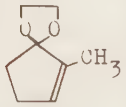
Derivat : 2.4 Dinitrophenylhydrazon Fp.: 152-153(CH_3OH/Dioxan). Lit.[25] Fp.: 153 °C(CH_3OH/Dioxan).

2.6.5. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclopentanon-äthylenketal mit Dicyclohexyläthylamin.

Man setzt 0,02 Mol Tosylat (7,25 g) nach 2.3.7. um.

Ausbeute: 0,98 g (35 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Fl. %[x]	Fl. %[y]	$t_{Ret.}$
Gerät : F 7	U	14	22	11,2
Säule : K_{1500}	U	0	1	13,4
Temper. : 120 °C		24	47	15,5
H_2-Druck : 80ml/Min.	30	62	30	20,6

x) Badtemperatur bei der Eliminierung max. 190 °C
y) " 230 °C

B Präparative Gaschromatographie

Wilkens, $K_{20\,000}$, 140 °C, 160ml H_2/Min.,
$t_{Ret.}$: 30 = 31,0 Min., 31 = 26,8 Min.

C Identifizierung

2-Methylen-cyclopentanonäthylenketal

s. 2.6.4.

1-Methyl-cyclopenten-5-on-äthylenketal

			C	H
Analyse	: $C_8H_{12}O_2$	ber.:	68,54	8,63
	MG: 140,18	gef.:	68,64	8,57

NMR : s. Abb. 10

Derivat : 2.4.Dinitrophenylhydrazon Fp: 218 °C (C_2H_5OH) (identisch mit dem aus 1-Methyl-cyclopenten-5-on dargestellten 2.4-Dinitrophenylhydrazon)

D Vergleichssubstanz

1-Methyl-cyclopenten-5-on

1-Hydroxy-1-methyl-cyclopentan analog 26)
Durch Reaktion von Cyclopentanon mit Methylmagnesiumbromid.

1-Methyl-cyclopenten 27)
Durch Dehydratisierung von 1-Hydroxy-1-Methyl-cyclopenten.

1-Methyl-cyclopenten-5-on 28)
Durch Anlagerung von NOCl an 1-Methylcyclopenten und anschließende Hydrolyse.

2.7. Vergleichsuntersuchung an 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanondiäthylketal

2.7.1. Cyclohexanondiäthylketal-2-carbonsäureäthylester

0,2 Mol Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (34,0 g) werden zu einer Mischung aus 0,25 Mol Orthoameisensäureäthylester (28 g), 25 ml abs. Äthanol sowie 0,1 g p-Toluolsulfonsäure gegeben und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Dann werden 100 ml Toluol zugefügt und viermal mit je 20 ml verd. $NaHCO_3$ Lösung geschüttelt. Anschließend wäscht man mit Wasser neutral und trocknet mit K_2CO_3. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 33 g (68 % d.Th.)
Kp_{13}: 122 - 124 °C

(Von dieser Substanz ließ sich keine analysenreine Probe gewinnen. Die Verunreinigungen können nach der Reduktion leicht abgetrennt werden.)

2.7.2. 2-Hydroxymethyl-cyclohexanondiäthylketal

Man gibt 0,2 Mol Cyclohexanondiäthylketal-2-carbonsäureäthylester (48,8 g) in 50 ml Äther zu 0,2 Mol $LiAlH_4$ (7,6g) in 50 ml Äther und arbeitet wie bei 2.3.4. auf.

Ausbeute: 36,8 g (91 % d.Th.)
$Kp_{1,5}$: 101 - 102,5 °C

			C	H
Analyse :	$C_{11}H_{22}O_3$	ber.:	65,31	10,96
	MG: 202,29	gef.:	65,16	10,53

IR : 3445s(-OH), 3000-2880s(-C-H), (1488, 1466, 1447, 1396, 1370, 1346, 1302, 1275, 1250, 1220)m , 1180-975s(-C-O-), 943m, 914w, 865m, 800w.

NMR : 6,42/q, 4H($^{-O-CH_2-}_{-O-CH_2-}$); 6,50/m, 2H(-O-CH_2-); 6,68/s, 1H(-O-H)? 7,86/m_b, 1H(tert. Ringpr.); 8,00-8,70/m, 8H(restl. Ringpr.); 8,84/t, 6H(-CH_3).

2.7.3. 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanondiäthylketal

Man gibt 10,1 g 2-Hydroxymethyl-cyclohexanondiäthyl - ketal in 10 ml Pyridin zu 10,3 g Tosylchlorid in 70 ml Pyridin und arbeitet wie bei 2.3.5. auf.

Ausbeute: 14 g (78 % d.Th.)

NMR : 2,14 -2,78/m, 4H(arom. Protonen); 5,97/m, 2H (-CH_2-O-S-); 6,65/q, 4H($^{-O-CH_2-}_{-O-CH_2-}$); 7,53/s, 3H (-CH_3); 8,28-8,77/m, 9H(Ringprotonen); 8,85 und 8,94/je 1t, 6H(-CH_3).

2.7.4. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanon-diäthylketal mit Kaliumhydroxid

Man setzt 0,02 Mol Tosylat (7,12 g) nach 2.3.6. mit KOH/Triglykol um.

Ausbeute: 2,5 g (68 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC-2 Säule : $K_{20\ 000}$ Temper. : 130 °C H_2-Druck : 10 Skt.	U	+)	bis 1,00
	EtOOEt 33	88	4,35
	OEt 34	12	6,15

+) diese Produkte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

B Präparative Gaschromatographie

Abtrennung beider Produkte.
Bedingungen: Wilkens, $K_{20\,000}$, 150 °C, 140ml H_2/ Minute. $t_{Ret.}$: 33 = 41 Min., $t_{Ret.}$: 34 = 46 Minuten.

C Identifizierung

2-Methylen-cyclohexanondiäthylketal (33)

Kp_{12} : 77 - 78 °C

			C	H
Analyse :	$C_{11}H_{20}O_2$	ber.:	71,69	10,94
	MG: 184,27	gef.:	71,78	11,27

IR : 3110w(=C-H), 3000-2860s(-C-H), 1603m(C=C), (1481, 1440, 1401, 1390, 1347, 1306)m, 1270w, 1245w, 810w, 785w, 760m, 650m.

NMR : s. Abb. 12

1-Äthoxy-6-Methylen-cyclohexen (34)

Kp_{15} : 89 - 90 °C

			C	H
Analyse :	$C_9H_{14}O$	ber.:	78,21	10,21
	MG: 138,20	gef.:	76,86	10,07

IR : 3120 und 3075w(=C-H), 3000-2860s(-C-H), 1648 und 1602s(C=C), (1486, 1446, 1380, 1368, 1340)m, 1300w, 1275m, 1180s, 1160m, 1120m, 1080m, 1054s, 1020w, 960m, 926m, 899s, 848w, 790s, 744w, 673w.

NMR : s. Abb. 13

UV : λ_{max} = 245mμ (C_2H_5OH)

2.7.5. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanon-diäthylketal mit Dicyclohexyläthylamin

Man setzt 0,01 Mol Tosylat (3,56g) nach 2.3.7. um.

Ausbeute: 1,37 g (74 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC-2	U	+)	bis 1,00
Säule : $K_{20\,000}$	U	2	3,60
Temper. : 130 °C	33	4	4,35
H_2-Druck : 10 Skt.	U	1	4,80
	34	93	6,15

Präparative Gaschromatographie und Identifizierung s. 2.7.4.

+) diese Produkte wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

2.8. Vergleichsuntersuchung an 2- Tosyloxymethyl-cyclohexanonäthylenketal

2.8.1. Cyclohexanonäthylenketal-2-carbonsäureäthylester [29]

Man erhitzt 68 g Cyclohexanon-2-carbonsäureäthyl - ester, 30,0 g Äthylenglykol und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml Toluol am Wasserabscheider solange , bis sich kein Reaktionswasser mehr abscheidet und arbeitet wie bei 2.6.1. auf.

Ausbeute: 70,0 g (85 % d.Th.)
Kp_{12}: 130 - 131 °C

2.8.2. 2-Hydroxymethyl-cyclohexanonäthylenketal

Man tropft 64,2 g Cyclohexanonäthylenketal-2-carbon - säureäthylester in 150 ml Äther zu 11 g $LiAlH_4$ in 200 ml Äther und arbeitet wie bei 2.3.4. auf.

Ausbeute: 51,1 g (95 % d.Th.)
Kp_2: 109 - 110 °C

			C	H
Analyse :	$C_9H_{16}O_3$	ber.:	62,77	9,36
	MG: 172,2	gef.:	62,74	9,25

IR : 3480s(-OH), 3000-2870s(-C-H), 2690w, (1488 , 1472, 1452, 1420, 1360, 1343, 1290, 1260 , 1221)m, 1178-920s(-C-O-), 900m, 875m, 839w , 810m, 773w, 690m.

NMR : 5,99/s, 4H(-O-CH_2-CH_2-O-); 6,24 - 6,58/m, 2H (-CH_2-O-); 7,40 - 7,64/m, 1H(-OH); 7,95 - 8,77/m, 9H(Ringprotonen).

2.8.3. 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanonäthylenketal

Man tropft 8,6 g 2-Hydroxymethyl-cyclohexanonäthylenketal in 20 ml Pyridin zu 10,4 g Tosylchlorid in 50 ml Pyridin und arbeitet wie bei 2.3.5. auf.

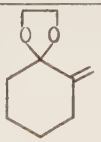
Ausbeute: 14,1 g (87 % d.Th.)

2.8.4. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanonäthylenketal mit Kaliumhydroxid/Triglykol

Man setzt 0,02 Mol Tosylat (6,6 g) nach 2.3.6. um.

Ausbeute: 2,5 g (82 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC-2 Säule : $K_{20\ 000}$ Temper. : 130 °C H_2-Druck : 10 Skt.		100	10,2

B Präparative Gaschromatographie
nicht erforderlich

C Identifizierung

Kp_{760} : 176 - 178 °C

		C	H
Analyse :	$C_9H_{14}O_2$	ber.: 70,10	9,15
	MG: 154,2	gef.: 70,14	9,54

IR : 3108w(=C-H), 3020-2860(C-H), 1658m(C=C) , (1442, 1402, 1360, 1340, 1303)m, 1200s, 1190s, 1152m, 1105s, 920m, 898s, 846w, 815m, 760w , 660m.

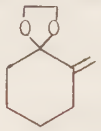
NMR : s. Abb. 11

2.8.5. Umsetzung von 2-Tosyloxymethyl-cyclohexanon-äthylenketal mit Dicyclohexyläthylamin

Man setzt 0,01 Mol Tosylat (3,3 g) nach 2.3.7. um.

Ausbeute: 0,95 g (61 % d.Th.)

A Gaschromatographische Analyse

Arbeitsbedingungen	Produkte	Flächen%	$t_{Ret.}$
Gerät : GC-2 Säule : $K_{20\ 000}$ Temper. : 130 °C H_2-Druck : 10 Skt.		100	10,2

Präparative Gaschromatographie und Identifizierung s. 2.8.4.

3. Literaturverzeichnis

1) W. Kirmse
Carbene Chemistry, Academic Press New York (1964)

2) L. Friedman u. H. Shechter
J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960)

3) W. Kirmse u. K.H. Pook
Angew. Chem. Int. Ed. 5, 594 (1966)

4) K.V. Scherer Jr. u. K. Katsumoto
Tetrahedron Letters 32, 3079 (1967)

5) K.V. Scherer Jr.
Tetrahedron Letters 46, 5685 (1966)

6) R. Mayer u. E. Adler
Chem. Ber. 88, 1866 (1955)

7) R. Mayer u. H.J. Schubert
Chem. Ber. 91, 768 (1958)

8) L.C. King u. G.K. Ostrum
J. org. Chemistry 29, 3459 (1964)

9) A.S. Kende
Organic Reactions Vol. 11, S. 261 (1960)

10) Ph.E. Eaton u. Th.W. Cole
J. Amer. chem. Soc. 86, 3157 (1964)

11) K.C. Brannock, R.D. Burpitt u. J.G. Thweatt
J. org. Chemistry 29, 940 (1964)

12) B.G. Yasnitskii, S.A. Sarkisyants u. E.G. Ivanyuk
Zh. Obshch. Khim. 34, 1940 (1964)

13) D.E. Applequist u. J.A. Landgrebe
J. Amer. chem. Soc. 86, 1543 (1964)

14) K.B. Wiberg, J.E. Hiatt u. G. Burgmaier
Tetrahedron Letters 56, 5855 (1968)

15) W. Kraus u. W. Rothenwöhrer
Tetrahedron Letters 8, 1013 (1968)

16) C.K. Ingold
Structure and Mechanism in Organic Chemistry
Cornell University Press (1953)

17) P.Z. Bedoukian
J. Amer. chem. Soc. 66, 651 (1944)

18) S.M. McElvain
Org. Synthesis Vol. III, S. 506

19) F. Zeidler
Liebigs Ann. Chem. 187, 39

20) Autorenkollektiv der TU Dresden
Organikum, S. 446
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)

21) H. Bredereck, R. Gompper, R. Bangert u. H.Herlinger
Chem. Ber. 97, 827 (1964)

22) M. Mülhaupt
J. prakt. Chemie 37, 162 (1968)

23) H.E. Simmons u. R.D. Smith
J. Amer. chem. Soc. 81, 4256 (1959)

24) E. Le Goff
J. org. Chemistry 29, 2048 (1964)

25) H.J. Roth, Ch. Schwerke, G. Dvorak
Arch. Pharm. 298, 326 (1965)

26) Autorenkollektiv der TU Dresden
Organikum, S. 466
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1964)

27) K. Kochloefl, V. Bazant u. F. Sorm
Chem. Listy (Tschech.) 49, 519 (1955)

28) I.J. Rinkes
Rec. des Travaux Chimiques 57, 177 (1938)

29) H. Marschall
Dissertation D 83, Berlin (1964)

Diese Arbeit wurde im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse in der Zeit von November 1967 bis Dezember 1968 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Themenstellung, wertvolle Ratschläge und die Unterstützung meiner Arbeit.

Lebenslauf

Am 5. Januar 1940 wurde ich als Sohn des Zimmermanns Heinrich Schneider und seiner Ehefrau Martha, geb. Leis in Wilnsdorf Krs. Siegen geboren.

In Birken Krs. Altenkirchen, wohin meine Eltern umzogen, besuchte ich von 1946 bis 1954 die Volksschule. Anschließend machte ich eine dreijährige kaufmännische Lehre. Danach war ich von 1958 bis 1962 als Einkäufer in einer Maschinenfabrik tätig. Während dieser Zeit bereitete ich mich in Abendkursen zunächst auf die Mittlere Reife und dann auf das Abitur vor. Im April 1962 bestand ich dann die Externenprüfung in Koblenz.

Mit dem Sommersemester 1962 begann ich das Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg, machte im Juli 1964 das Vordiplom und legte im Juli 1966 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse arbeitete ich von September 1966 bis Oktober 1967 an meiner Diplomarbeit, auf deren Ergebnissen sich die vorliegende Dissertation aufbaut.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Drawert, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schmid, Seidel, Walcher, Witzel.